

특 2000-0006327

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶

B24D 11/00

(11) 공개번호 특2000-0006327

(43) 공개일자 2000년1월25일

(21) 출원번호	10-1999-0023319
(22) 출원일자	1999년06월21일
(30) 우선권주장	98-174656 1998년06월22일 일본(JP) 99-116848 1999년04월23일 일본(JP) 99-169428 1999년06월16일 일본(JP)
(71) 출원인	가부시키가이샤 후지미 인코포레이티드 고시야마 이사무 일본국 마이치켄 니시카스가이군 니시비와지마초 지료 2초메 1반치노 1
(72) 발명자	이노우에 유따카 일본아이찌켄니시카스가이군니시비와지마초지료2초메1-1가부시키가이샤후지 미인코포레이티드나이 이또 마사토끼 일본아이찌켄니시카스가이군니시비와지마초지료2초메1-1가부시키가이샤후지 미인코포레이티드나이
(74) 대리인	박해선, 조영원

심사청구 : 없음

(54) 연마조성물및표면처리조성물

요약

본 발명은 물, 연마제, 및 첨가제로서 알칼리 금속의 수산화물, 알칼리 금속의 탄산염, 알칼리 금속의 탄산수소염, 4차 암모늄염, 과산화물 및 퍼옥소산 화합물로 이루어지는 군에서 선택한 화합물 하나 이상을 함유하는, 저항도가 0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 실리콘 웨이퍼용 연마 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 웨이퍼의 표면 처리에 적합한 표면 처리 조성물 또는 연마 조성물에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 연마 제거 속도가 높으며 웨이퍼 내에 많은 양의 혼입물을 함유하고 저항도가 0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 저저항성 실리콘 웨이퍼를 거울같이 마무리하여 표면거칠기의 생성을 감소시킴으로써 매우 매끄러운 표면을 형성할 수 있는 표면 처리 조성물 또는 연마 조성물에 관한 것이다.

최근에, 고집적 및 대용량을 위해 컴퓨터를 포함한 하이 테크놀로지 제품에 사용되는 고성능 반도체 장치 칩이 개발되었고, 현재 대용량으로 인한 칩 크기의 비대화가 진행중이다. 분리된 반도체, 이극성 IC, MOSIC 및 그외 고성능 반도체 장치에 사용되는 에피택셜(epitaxial) 웨이퍼에 대한 요구도는 해마다 증가하고 있다. 그리고, 반도체 장치에 대한 디자인 룰(rule)에 있어 소형화가 해마다 발전해 왔으므로, 장치를 제조하는 방법에 대한 초점의 깊이는 알아졌고, 장치를 형성하기 전 웨이퍼에 요구되는 마무리된 표면의 정밀도는 더욱더 엄격해졌다.

마무리된 표면의 정밀도에 대한 변수로서, 예를 들면, LPD 와 같은 다양한표면 결함, 비교적 많은 이물질의 침착, 스크래치, 표면 조도, 헤이즈(haze) 수준 및 SSS (표면하 스크래치(Sub-Surface Scratches), 잠재 스크래치로도 불리는 일종의 미세한 스크래치)를 언급할 수 있다.

LPD 는 웨이퍼 표면에 침착된 미세한 이물질 (이후 "입자" 라 칭함)에 기인하는 것과 COP (결정 기원 입자(Crystal Originated Particles))에 기인하는 것을 포함한다. 웨이퍼에 침착된 비교적 많은 이물질은 연마 조성물을 건조함으로써형성된 건조된 겔 및 다른 원인에 의한 것들을 포함한다.

그러한 LPD 또는 비교적 많은 이물질이 존재한다면, 패턴의 결함, 절연체의 절연파괴전압, 이온 주입의 실패 및 그외 장치 특성의 저하가 발생하고 수율이 낮아질 것이다. 따라서, 이제 그러한 표면 결함이 감소된 웨이퍼, 또는 그러한 웨이퍼를 제조하는 방법을 연구한다.

전형적인 반도체 물질인 실리콘 웨이퍼는 실리콘 단일 결정 주괴를 얇게 썰어 웨이퍼를 수득하고, 그 후 모방 성형을 위해 래핑(lapping)이라는 조연마를 수행하여 제조한다. 그 다음, 슬라이싱 또는 래핑 단계 중 웨이퍼 표면에 형성된 손상층을 에칭으로 제거하고, 웨이퍼 표면을 거울같은 표면으로 연마하여 실리콘 웨이퍼를 수득한다. 이러한 연마는 통상 다수의 연마 단계, 특히 스톡(stock) 제거 연마, 2차 연마 및 마무리 연마(최종 연마)로 이루어진다. 방법에 따라, 2차 연마는 생략될 수 있으며, 또는 추가 연마 단계가 2차 연마와 최종 연마 사이에 첨가될 수도 있다.

상기의 실리콘 단일 결정 주괴는 CZ 법 또는 FZ 법에 의해 성장한 실리콘의 단일 결정을 가지는 것이다. FZ 법은 불순물에 의한 오염이 거의 없으며, 고저항도를 가지는 단일 결정이 성장할 수 있는 장점이 있지만, 직경을 확대하거나 저항도를 조절하는 것이 어렵다는 단점도 가지며, 단일 결정을 제조하는 방법으로써 특색을 가진다. 따라서, 현재는 CZ 법을 주로 사용한다. CZ 법에 따르면, 단일 결정의 성장이 가열된 실리콘 용융물 표면의 중앙부에 소정의 배향을 가지는 모결정에 의해 시작되며, 감압 아르곤 기체 대기의 밀봉된 용기내 석영 도가니에서 용융되는 방식으로 단일 결정이 성장하고, 상기 단일 결정은 원하는 모양의 주괴로 빠져나오게 된다.

통상 안티몬, 비소, 붕소 또는 그외 혼입물을 상기의 실리콘 용융물에 보통의 양보다 더 많이 혼입함으로써 웨이퍼의 저항도를 낮출 수 있다. 저항도가 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 웨이퍼는 통상 저저항성 웨이퍼라 한다. 상기의 에피택셜 웨이퍼는 결정의 결함이 없으며, 화학적 또는 물리적 수단에 의해 그러한 저저항성 웨이퍼의 표면에 성장한 실리콘 단일 결정의 박막(이하 "에피택셜 층"이라 칭함)을 가지는 것이다.

CZ 법으로 실리콘 단일 결정을 꺼내는 경우, 실리콘 용융물 내의 혼입 물질은 단일 결정내로 비교적 쉽게 혼입될 것이며, 꺼내는 작업이 진행됨에 따라 실리콘 용융물내 혼입물의 농도는 감소된다. 따라서, 주괴내 혼입물의 농도를 일정하게 하기 위하여, 꺼내는 동안 적당량의 실리콘 용융물 또는 혼입물을 석영 도가니에 보충해주지만, 꺼낸 주괴내의 혼입물 농도를 균일하게 하기는 어렵다. 단일 혼입물을 함유하는 용융물로부터 그러한 방법으로 수득한 주괴를 얇게 썰다면, 혼입물 농도의 불균일성이 집중적으로 나타날 것이다.

지금까지는, 통상의 저저항성 웨이퍼를 연마하기 위해서 물, 미산화규소, 및 아민 또는 암모니아와 같은 연마 촉진제를 함유하는 연마 조성물을 사용하는 것이 통상적이었다. 만일 이러한 연마 조성물을 고농도의 혼입물을 가지는 저저항성 웨이퍼를 연마하는데 사용한다면, 혼입물 농도의 불균일성에 해당하는 집중적인 표면 기복(이하 "혼입물의 홈"이라 칭함)이 웨이퍼 표면에 형성될 수 있다. 그러한 혼입물의 홈의 형성은 연마 제거 속도가 높은 스톡 제거 연마에서 현저히 나타난다. 스톡 제거 연마 이후에 수행되는 2차 연마 또는 최종 연마에 있어서, 연마 제거 속도는 스톡 제거 연마와 비교하면 통상 낮으며, 2차 또는 그 이후의 연마 작업에 의해 스톡 제거 연마에서 형성된 표면 기복을 정상으로 되돌리는 것은 어렵다. 이러한 혼입물의 홈이 형성되는 것을 감소시킬 목적으로 스톡 제거 연마에 사용되는 연마 촉진제의 양을 줄인다 할지라도, 혼입물의 홈을 감소시키는 효과는 작으며, 연마 제거 속도가 실질적으로 낮아지는 또 다른 문제점이 발생할 것이다. 실제 연마 과정에서, 연마 조성물은 재생에 의해 반복해서 사용할 수 있으며, 만일 첨가제의 양이 감소된 상태에서 재생에 의해 상기 조성물을 반복적으로 사용한다면, 연마 제거 속도가 실제적으로 감소하는 문제점이 있었다.

반면에, 2차 연마 작업 및 이후의 연마 작업, 특히 최종 연마는 전단계에서 연마된 웨이퍼 표면을 매끄럽게 하기 위한 것이다. 즉, 2차 연마 작업 및 이후의 연마 작업에서는, 스톡 제거 연마에서 요구되는 바와 같은 표면 기복 또는 비교적 많은 표면 결함을 정상으로 되돌릴 수 있는 능력이 크다는 것보다, 표면 조도를 감소시키고 미세돌출, 마이크로피트 및 그외의 미세한 표면 결함의 형성을 방지할 수 있다는 것이 중요하다. 또한, 생산성의 관점에서, 연마 제거 속도가 높다는 것이 중요하다. 본 발명자들이 통상적인 2단계 연마를 인식하고 있는 한, 2차 연마에서 적은 표면 조도를 갖는 웨이퍼 표면을 수득할 수 있지만, 연마 제거 속도는 실제 제조에 있어 매우 낮고 부적절하며, 미세돌출, 마이크로피트 및 그외 표면 결함의 형성을 방지하는데 어려움이 있었다.

본명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서, 높은 연마 제거 속도를 가지며, 저항도가 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 저저항성 웨이퍼를 연마하는 작업에서 혼입물의 홈을 생성하지 않으면서 매우 매끄러운 연마 표면을 형성할 수 있는 연마 조성물 또는 표면 처리 조성물의 개발이 요구되어 왔다.

본명의 구성 및 작용

본 발명은 상기의 문제점들을 해결하며, 높은 연마 제거 속도를 가지고 저항도가 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 저저항성 웨이퍼를 연마하는 작업에서 혼입물의 홈을 생성하지 않으면서 매우 매끄러운 연마 표면을 형성할 수 있는 연마 조성물(CZ 법으로 제조)을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 본 발명의 또 다른 목적은 연마중 혼입물의 홈이 생성되는 것을 줄이기 위해 연마전에 처리되어질 대상의 표면에 작용하며, 연마되어진 대상의 표면을 깨끗하게 하는데 효과적인 표면 처리 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명은 저항도가 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하이며, 물, 연마제, 및 첨가제로서 알칼리금속의 수산화물, 알칼리금속의 탄산염, 알칼리금속의 탄산수소염, 4차 암모늄염, 과산화물 및 퍼옥소산 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 화합물 하나 이상을 함유하는 실리콘 웨이퍼용 연마 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 저항도가 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하이며, 물, 및 첨가제로서 알칼리금속의 수산화물, 알칼리금속의 탄산염, 알칼리금속의 탄산수소염, 4차 암모늄염, 과산화물 및 퍼옥소산 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 화합물 하나 이상을 함유하는 실리콘 웨이퍼용 표면 처리 조성물을 제공한다.

본 발명의 연마 조성물은 저항도가 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하이고, 특히 CZ 법으로 제조된, 저저항성 실리콘 웨이퍼의 연마 작업에서 표면기복이 없고 매우 매끄러운 연마 표면을 형성할 수 있으며, 높은 연마 제거 속도

를 나타내고, 재생하여 사용하는 경우, 연마 제거 속도의 감소가 적다.

본 발명의 표면 처리 조성물은 저항도가 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 저저항성 실리콘 웨이퍼의 연마 작업 전 또는 후에 사용함으로써, 연마 처리중 표면 기복의 생성이 감소될 수 있고, 또는 연마후 표면을 깨끗하게 하는 효과도 높아질 것이다.

이제, 본 발명을 바람직한 구현예를 참고로 자세히 설명할 것이다.

첨가제

본 발명의 표면 처리 조성물 또는 연마 조성물은 물 및 첨가제를 함유한다. 이 첨가제는 연마 조성물 내, 및 연마제를 함유하지 않은 표면 처리 조성물 내에서 연마 촉진제로서의 화학적 작용에 의해 연마 작용을 촉진하는데, 이는 연마하기 전의 표면 처리에 대한 작용을 나타내거나 또는 연마한 후 표면을 행구어내는 작용을 나타낸다.

그러한 첨가제로서, 하기를 사용할 수 있다.

- (a) 수산화칼륨 또는 수산화나트륨과 같은 알칼리 금속의 수산화물,
- (b) 탄산칼륨 또는 탄산나트륨과 같은 알칼리 금속의 탄산염,
- (c) 탄산수소칼륨 또는 탄산수소나트륨과 같은 알칼리 금속의 탄산수소염,
- (d) 수산화 테트라에틸암모늄, 수산화 테트라에틸암모늄 또는 수산화 테트라부틸암모늄과 같은 4차 암모늄염,
- (e) 과산화수소, 과산화나트륨, 과산화칼륨, 과산화리튬, 과산화할슘 또는 과산화지르코늄과 같은 과산화물, 및
- (f) 퍼옥소이황산, 퍼옥소이황산암모늄, 퍼옥소이황산칼륨, 퍼옥소이황산나트륨, 퍼옥소이인산, 퍼옥소이인산칼륨, 퍼옥소탄산칼륨, 퍼옥소붕산나트륨, 퍼옥소붕산마그네슘 또는 퍼옥소붕산칼륨과 같은 퍼옥소산염.

그러한 첨가제는 조성물 내에 용해되어야 한다. 이들 첨가제는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 임의의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물 중 상기 첨가제의 함량은 사용된 화합물의 유형 또는 조성물의 목적에 따라 달라지지만, 통상은 조성물의 총중량을 기준으로 0.001 내지 50 중량% 이다.

본 발명의 조성물을 스톱 제거 연마용으로 사용하는 경우, 첨가제의 농도는 비교적 높은 수준으로 설정하는 것이 바람직하다. 특히 첨가제가 알칼리 금속의 수산화물, 탄산염 또는 탄산수소염인 경우, 바람직하게는 0.001 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 0.01 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 3 중량% 이다. 첨가제가 4차 암모늄염인 경우, 바람직하게는 0.05 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% 이다. 첨가제가 과산화물인 경우, 바람직하게는 0.01 내지 50 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 30 중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 25 중량% 이다. 첨가제가 퍼옥소산염인 경우에, 바람직하게는 0.01 내지 50 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 30 중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 25 중량% 이다.

반면에, 본 발명의 조성물을 2 차 또는 이후의 연마 작업, 특히 최종 연마에 사용하는 경우, 첨가제의 농도는 낮은 것이 바람직하다. 특히 첨가제가 알칼리 금속의 수산화물, 탄산염 또는 탄산수소염인 경우, 바람직하게는 0.001 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 0.01 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 3 중량% 이다. 첨가제가 4차 암모늄염인 경우, 바람직하게는 0.005 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 5 중량% 이다. 첨가제가 과산화물인 경우, 바람직하게는 0.001 내지 50 중량%, 더 바람직하게는 0.01 내지 30 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 25 중량% 이다. 첨가제가 퍼옥소산염인 경우, 바람직하게는 0.001 내지 50 중량%, 더 바람직하게는 0.01 내지 30 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 25 중량% 이다.

상기 첨가제를 연마 조성물에 사용할 경우, 그 양이 증가함에 따라, 연마 제거 속도가 높아지는 경향이 있으며, 재생하여 반복해서 사용하는 경우, 연마 제거 속도의 감소가 작아진다. 그러나, 만일 그 양이 과도하게 많다면, 연마 조성물로서의 화학적 작용이 너무 강해지는 경향이 있어, 강한 에칭 작용에 기인하는 웨이퍼 표면의 표면 조도화와 같은 표면 결함이 생기거나, 또는 연마제 입자의 분산 안정성을 잃게 되어 침전물이 형성될 수 있다. 반면, 그 양이 너무 적다면, 연마 제거 속도는 낮아지는 경향이 있으며, 연마 작업에 오랜 시간이 걸려서 생산성이 감소되어 실용적이지 못하다. 특히 발연된 실리콘을 연마제로 사용하는 경우, 연마 조성물에서 결화가 일어날 것이고, 분산 안정성이 나빠지는 경향이 있으며, 조성물의 점도가 너무 높아져서 조작이 어려워질 것이다.

상기와 같은 첨가제를 함유하는 표면 처리 조성물을 연마 처리 후 행구는 처리에 사용하는 경우에는, 표면의 잔류물을 제거하거나 건조시킨 연마 조성물을 제거하는 것을 용이하게 할 것이다.

수용성 중합체

본 발명의 조성물은 수용성 중합체를 함유할 수 있다. 특히, 본 발명의 조성물을 2 차 또는 이후의 연마작업, 특히 최종 연마에 사용하는 경우, 조성물은 수용성 중합체를 함유하는 것이 바람직하다. 연마후 즉시 웨이퍼 표면은 소수성을 가지며, 그러한 상태에서 연마 조성물, 공기중의 먼지 또는 그 외 이물질이 웨이퍼의 표면에 침착되는 경우, 조성물 내의 연마제 또는 이물질은 건조 및 응고되어 웨이퍼의 표면에 견고하게 고정될 것이며, 그리하여 웨이퍼 표면에 입자가 침전하게 된다. 반면에, 본 발명의 연마 조성물 중, 수용성 중합체는 웨이퍼 표면에 소수성을 제공하는 기능을 가져, 연마의 완료로부터 이후의 세척 단계까지의 짧은 시간안에 웨이퍼 표면이 건조되지 않을 것이다. 사용되는 수용성 중합체는 조성물에 용해되어야 한다. 사용되는 수용성 중합체는 그것이 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 통상적으로 상기 중합체는 친수성기를 가지며 분자량이 100,000

이상, 바람직하게는 1,000,000 이상이다. 여기서, 친수성기는 예를 들면, 히드록실기, 카르복실기, 카르복실산 에스테르기, 술폰산기 등이 될 수 있다. 특히, 그러한 수용성 중합체는 바람직하게는 셀룰로스 유도체 및 폴리비닐 알코올에서 선택된 하나 이상이다. 셀룰로스 유도체는 바람직하게는 카르복시메틸 셀룰로스, 히드록시메틸 셀룰로스, 히드록시프로필 셀룰로스, 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 에틸히드록시메틸 셀룰로스, 및 카르복시메틸에틸 셀룰로스로 이루어지는 군에서 선택된 하나 이상이다. 특히 바람직한 것은 히드록시메틸 셀룰로스이다. 이들 수용성 중합체는 임의의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 연마 조성물 중 수용성 중합체의 함량은 사용되는 수용성 중합체의 유형 또는 조성물 내의 다른 성분의 유형 또는 함량에 따라 다르다. 그러나, 통상 연마 조성물의 총량을 기준으로 바람직하게는 0.001 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 0.003 내지 3 중량%, 특히 바람직하게는 0.005 내지 0.3 중량%이다. 만일 수용성 중합체의 양이 실질적으로 상기 범위를 초과한다면, 조성물의 점도가 너무 높아질 것이고, 연마 패드로부터 조성물의 폐액을 배출하는 능력이 나빠지게 된다. 반면, 그 양이 너무 적다면, 연마 후 웨이퍼의 소수성이 나빠지고, 입자가 침전할 것이다.

또한, 조성물내 수용성 중합체의 용해도는 다른 성분의 함량에 따라 달라진다. 따라서, 수용성 중합체의 양이 상기 범위 내일지라도, 중합체가 완전히 용해되지 않거나 또는 일단 용해된 수용성 성분이 침전하는 일이 발생할 수 있다. 그러한 침전물은 예를 들면 연마제 입자와 함께 집적될 수 있고, 그로 인해 조작 효율성이 나빠지는 경향이 있다. 따라서, 적당한 처리가 필요하다.

연마제

본 발명의 연마 조성물은 상기의 첨가제 이외에 연마제를 함유한다. 연마제로는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 임의의 것을 사용할 수 있다. 그러나, 이산화규소를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 연마 조성물은 연마제에 의한 기계적인 연마 작용 및 첨가제의 화학적 작용에 의한 연마 또는 연마 보조 작용을 가지는 것으로 생각된다.

이산화규소는 특성 또는 그들의 제조 방법에 있어서 상이한 여러가지 유형을 포함한다. 그 중, 본 발명의 연마 조성물에 바람직하게 사용되는 이산화규소는 예를 들면, 콜로이드성 실리카, 발연된 실리카 또는 침전된 실리카이다.

그 중에서, 콜로이드성 실리카는 통상 소독 실리케이트의 이온 교환, 또는 알콕시실란의 산 또는 알칼리 가수분해에 의해 수득한 초미세 콜로이드성 실리카의 입자 성장에 의해 제조된다. 그러한 습식법에 의해 제조된 콜로이드성 실리카는 통상 1차 입자 또는 2차 입자 상태로 수중에 분산된 것과 같은 슬러리의 형태로 수득된다. 상기 콜로이드성 실리카는 시판되는데, 예를 들면 Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd. 의 SPHERICA Slurry (상품명)이다.

본 발명에서, 콜로이드성 실리카를 사용할 경우, 상기 방법에 의해 제조된 것을 통상적으로 사용할 수 있다. 그러나, 반도체 물질의 연마 작업에 있어, 금속 불순물은 많은 경우 바람직하지 못하고, 고순도의 콜로이드성 실리카를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 고순도 콜로이드성 실리카는 습식 시스템에서 유기 실리콘 화합물의 열분해에 의해 제조될 수 있고 금속 불순물이 거의 없는 특징을 가지며, 중성 구역에서도 비교적 안정하다.

발연된 실리카는 사염화실리콘 및 수소의 연소에 의해 제조된 것이다. 기체상 방법에 의해 제조된 상기 발연된 실리카는 몇개 또는 몇십개의 1차 입자들이 모여서 이루어지는 사슬 구조의 2차 입자 형태이며, 금속 불순물의 함량이 비교적 적은 특징을 가진다. 상기의 발연된 실리카는 시판되는데, 그 예는 Nippon Aerosil Co., Ltd. 의 Aerosil (상품명)이다.

침전된 실리카는 소독 실리케이트와 산을 반응시켜 제조한, 물을 함유하는 무정형 이산화규소이다. 습식 시스템에 의해 제조된 이러한 침전된 실리카는 포도과 같이 집적된 구형의 1차 입자를 가지는 벌크한 입자의 형태이며, 비표면적 및 공극 부피가 비교적 큰 특징이 있다. 상기의 침전된 실리카는 시판되는데, 그 예는 Shionogi & Co. 의 Carplex (상품명)이다.

이들 이산화규소는 필요한 경우에 임의의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다.

이산화규소는 연마제 입자로서, 연마되어질 표면을 기계적인 작용에 의해 연마한다. 본 발명의 연마 조성물에 사용되는 이산화규소의 평균 입자 크기는 광산란법에 의해 측정된 수치에서 얻어진 2차 입자의 평균 크기로서 통상 10 내지 3,000 nm 이다. 특히, 콜로이드성 실리카의 경우, 평균 입자 크기는 바람직하게는 10 내지 1,000 nm, 더 바람직하게는 15 내지 500 nm, 가장 바람직하게는 20 내지 300 nm 이다. 발연된 실리카의 경우, 바람직하게는 50 내지 300 nm, 더 바람직하게는 100 내지 300 nm, 가장 바람직하게는 150 내지 300 nm 이다. 마찬가지로, 침전된 실리카의 경우, 바람직하게는 100 내지 3,000 nm, 더 바람직하게는 200 내지 2,500 nm, 가장 바람직하게는 300 내지 2,000 nm 이다.

본 발명의 연마 조성물에 있어, 만일 이산화규소의 평균 입자 크기가 상기 범위를 초과한다면, 연마제 입자의 분산은 거의 유지되지 않으므로, 조성물의 안전성이 저하되고, 연마제 입자가 침전하게 되며, 연마된 웨이퍼의 표면에 스크래치가 생성되는 문제점이 생길 것이다. 반면, 만일 상기 범위보다 더 작다면, 연마 제거 속도는 극도로 낮아지는 경향을 보이며, 작업 진행에 오랜 시간이 걸릴 것이고, 생산성이 너무 낮아 실용적이지 않다.

연마 조성물내 연마제의 함량은 조성물의 총량을 기준으로 통상 0.01 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 20 중량% 이다. 연마제의 함량이 너무 적다면, 연마 제거 속도가 낮아질 것이고, 작업 진행에 오랜 시간이 걸릴 것이므로 생산성이 너무 낮아 실용적이지 못하다. 반면, 너무 많다면, 균일한 분산 상태가 거의 유지되지 않고, 조성물의 점도가 과도해져 조작이 어려워지는 경향이 있다.

표면 처리 조성물 및 연마 조성물

본 발명의 조성물은 통상 각각의 상기 성분, 즉, 표면 처리 조성물의 경우에는 첨가제, 또는 연마 조성물의 경우에는 연마제 및 첨가제를 수중에 원하는 함량으로 혼합하여 이를 분산 또는 용해시켜 제조한다. 이들 성분을 수중에 분산 또는 용해하는 방법은 선택적이다. 예를 들면, 이들은 날개형 교반기를 이용하여 교반함으로써 또는 초음파 분산에 의해 분산될 수 있다. 이들 성분의 혼합 순서 또한 선택적이다. 즉, 연마 조성물의 경우에, 연마제의 분산 또는 첨가제의 용해 중 어느 것이든 먼저 수행할 수 있고, 또는 둘 모두를 동시에 수행할 수도 있다.

또한, 상기 연마 조성물을 제조할 때, 생성물의 질을 유지 또는 안정화시키기 위해서 또는 연마할 대상의 유형, 연마 조건 및 연마 공정에 있어 그밖의 필요성에 따라, 요구되어지는 경우에는 공지의 다양한 첨가제를 추가로 혼입할 수 있다. 그러한 추가 첨가제로서, 다음의 것을 언급할 수 있다.

- (a) 에탄올, 프로판올, 에틸렌 글리콜 등과 같은 수용성 알콜,
- (b) 소듐 알릴벤젠설포네이트, 포르말린과 나프탈렌설포산의 축합물 등과 같은 계면활성제,
- (c) 리그닌 술포네이트, 폴리아크릴레이트 등과 같은 유기 다가 음이온성 물질,
- (d) 디메틸글리옥심, 디티존, 옥산, 아세틸아세톤, 글리신, EDTA, NTA 등과 같은 킬레이트제,
- (e) 알긴산 나트륨, 탄산수소칼륨 등과 같은 살균제.

또한, 본 발명의 연마 조성물에 사용하기에 적합한 상기 연마제 또는 첨가제는 상기 목적 이외의 목적, 예를 들면 연마제의 침전 방지를 위한 보조 첨가제로서 사용할 수도 있다.

본 발명의 연마 조성물은 비교적 고농도의 저장 액체의 형태로 제조, 저장 또는 수송할 수 있으며, 실제 연마 작업시에는 희석하여 사용할 수 있다. 상기한 바람직한 농도의 범위는 실제 연마 작업에 있어서의 농도이고, 만일 실제 사용시 조성물을 희석하는 방법을 채택한다면, 조성물은 저장 또는 수송 중에는 말할 필요도 없이 더 높은 농도의 용액이다. 또한, 조작 효율성의 관점에서, 상기 조성물은 그렇게 농축된 형태로 제조하는 것이 바람직하다.

또한, 조성물내 각 성분의 용해도는 다른 성분의 유형 또는 함량에 따라 달라진다. 그러므로, 각 성분의 양을 상기의 바람직한 범위내로 설정한다 할지라도, 모든 성분이 균일하게 용해 또는 분산되지 않거나, 또는 일단 용해된 성분이 다시 침전하게 되는 경우가 발생할 수 있다. 조성물 내의 성분중 어느 하나가 침전되거나, 또는 용해되어야만 하는 성분이 침전하는 경우에 있어, 만일 그것이 다시 분산되거나 용해될 수 있다면 문제가 되지 않을 것이다. 그럼에도 불구하고, 추가 작업이 필요할 것이다. 따라서, 본 발명의 조성물은 사용시 뿐만 아니라 상기한 바와 같은 농축된 상태에서도 균일하게 용해 또는 분산된 상태로 존재하는 것이 바람직하다. 특히, 연마제로서 콜로이드성 실리카, 첨가제로서 수산화 테트라메틸암모늄 (TMAH) 및 수용성 중합체로서 분자량이 1.3×10^6 인 히드록시에틸셀룰로스 (HEC)를 함유하는 연마 조성물에서는, HEC의 함량이 0.25 중량% 인 경우, TMAH의 농도가 0.001 내지 0.3 중량% 이어서, 조성물이 안정하고 겔화와 같은 문제점이 없는 것이 바람직하다.

아민 또는 암모니아를 함유하는 통상의 연마 조성물과 비교하여 본 발명의 연마 조성물에 혼입물의 흡이 거의 생성되지 않는 이유가 분명하게 이해된 것은 아니다. 그러나, 본 발명의 연마 조성물은 웨이퍼 내 혼입물의 농도에 상관없이 특정한 화학적 작용을 제공할 것이다. 본 발명의 표면 처리 조성물은 또한 연마하기 전에 웨이퍼에 적용할 경우 동일한 작용을 제공할 것이라 생각된다. 또한, 연마후 웨이퍼를 헹구는데 적용하는 경우, 깨끗하게 하는 효과를 높이기 위해 혼입물을 함유하는 짙아낸 부스러기에 대해 화학적 작용을 나타낼 것이라 생각된다.

이제, 본 발명의 연마 조성물에 대한 실시예를 참고로 본 발명을 더 상세히 기술할 것이다. 그러나, 본 발명이 상기의 구체적인 실시예에 제한되는 것은 아님을 알아야한다.

스톡 제거 연마 시험

연마 조성물의 제조

먼저, 연마제로서, 콜로이드성 실리카 (1차 입자 크기: 35 nm, 2차 입자 크기: 70 nm)를 교반기에 의해 수중에 분산시켜 연마제 농도가 2 중량% 인 슬러리를 수득한다. 그후, 상기 슬러리를 나누고, 표 1에 나타난 첨가제를 첨가하여 연마 조성물로서 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 4의 시험 샘플을 수득한다.

연마 시험

하기의 조건하에서 연마 시험을 시행한다.

연마 조건

연마기: 단면 연마기 (표면판의 직경: 810 mm), 4 헤드

연마할 대상: 3 개의 5 인치 실리콘 웨이퍼를 직경이 300 mm 인 세라믹판에 실질적으로 동등하게 연결시킨다 (저항도: $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$, 결정 배향 $P < 100^\circ$).

압력: 350 g/cm²

표면판의 회전 속도: 87 rpm

연마 패드: BELLATRIX K0013 (Kanobo Ltd. 제)

공급된 연마 조성물의 양: 6,000 cc/min (재생되어 사용)

연마 시간: 20 분

연마후, 웨이퍼를 연속해서 세척 및 건조시키고, 총 12 개의 웨이퍼에 대해, 연마로 인한 웨이퍼 두께의 변화를 마이크로미터를 사용하여 측정하고, 이 값들의 평균을 연마 제거 속도에 대한 대체값으로 사용한다.

그후, 새도우 그래프 (LX-230B, Mizojiri Optical Co., Ltd. 제)를 사용하여, 암실에서 웨이퍼 표면에 빛을 조사하고, 스크린에 투영된 그림자를 점검하여 혼입물의 흠의 생성을 평가한다. 평가 기준은 하기 와 같다.

◎ : 혼입물의 흠이 관찰되지 않는다.

○ : 실제적인 혼입물의 흠이 관찰되지 않으며, 흠이 문제될만한 수준이 아니다.

X : 혼입물의 흠이 문제될만한 수준으로 관찰된다.

또한, WYKO TOP0-3D 대물 렌즈 (WYKO Corporation, USA 제) (1.5 확대)를 사용하여, 표면 조도: 연마후 웨이퍼의 Ra 를 측정한다.

수득한 결과를 표 1 에 나타낸다.

[표 1]

실험예	용액	평가제	연마 제거율 ($\mu\text{m}/20\text{분}$)	표면 상태	표면 조도 R_a (nm)
		양 (피타당)			
실험예 1	KOH	0.1 g	9.0	○	0.9
실험예 2	KOH	0.5 g	10.7	◎	0.9
실험예 3	KOH	2.0 g	13.2	◎	1.0
실험예 4	KOH	4.0 g	13.7	◎	1.1
실험예 5	NaOH	0.1 g	10.6	○	0.9
실험예 6	NaOH	2.0 g	12.7	◎	1.0
실험예 7	KC	0.1 g	10.0	○	0.9
실험예 8	KC	5.0 g	10.4	○	0.9
실험예 9	TMAH	2.0 cc	10.7	○	1.0
실험예 10	TMAH	7.5 cc	11.9	○	0.9
실험예 11	TMAH	10 cc	12.6	◎	0.9
실험예 12	TMAH	15 cc	13.7	◎	0.9
실험예 13	TMAH	40 cc	14.0	◎	1.0
실험예 14	H ₂ O ₂	1.5 cc	8.0	○	0.9
실험예 15	H ₂ O ₂	4.5 cc	8.9	◎	0.9
비교예 1	-	-	4.0	X	1.5
비교예 2	MEA	4.0 g	10.2	X	1.9
비교예 3	MEA	4.0 g	11.3	X	2.0
비교예 4	PIZ	4.0 g	10.5	X	1.0

KOH: 수산화칼륨

NaOH: 수산화나트륨

KC: 탄산칼륨

TMAH: 수산화 테트라에틸암모늄 9.6% 용액

H₂O₂: 과산화수소 수용액 30%

MEA: 모노에탄올아민

MEA: N-(β -아미노에틸)에탄올아민

PIZ: 피페리딘 제시카르보레이트

표 1 에 나타난 결과로부터, 본 발명의 연마 조성물에 대해, 저저항성 실리콘 웨이퍼의 연마 작업에 있어서 연마 제거 속도가 높으며, 혼입물의 흠을 거의 생성하지 않고 매우 매끄러운 연마 표면을 수득할 수 있음이 명백하다.

최종 연마 시험

연마 조성물의 제조

먼저, 연마제로서, 콜로이드성 실리카 (1차 입자 크기: 35 nm, 2차 입자 크기: 70 nm)를 교반기에 의해 수중에 분산시켜 표 2에 나타난 바와 같은 연마제 농도를 갖는 슬러리를 수득한다. 그 후, 상기 슬러리를 나누고, 표 2에 나타난 첨가제를 첨가하고, 그 이후, 표 2에 나타난 바와 같은 수용성 중합체를 첨가하여 연마 조성물로서 실시예 16 내지 30 및 비교예 5 내지 7의 시험 샘플을 수득한다.

연마 시험

연마 시험을 하기의 조건하에서 시행한다.

연마 조건

연마기: 단면 연마기 (표면판 직경: 810 mm), 4 헤드

연마할 대상: 실시예 10의 연마된 웨이퍼 (표면 조도: $R_a = 0.9$ nm)

압력: 100 g/cm²

표면판의 회전 속도: 60 rpm

연마 패드: Surfin 000 (FUJIMI INCORPORATED 제)

공급된 연마 조성물의 양: 200 cc/min

연마 시간: 10 분

연마후 웨이퍼 표면의 상태를 상기한 바와 동일한 방법으로 평가한다. 수득한 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	콜로이드성 실리카의 양 (g/리터)	첨가제		수용성 중합제		표면 상태	표면 조도 R_a (nm)
		유형 **	양 (리터당)	유형	양 (g/리터)		
실시예 16	50	KOH	0.5 g	HEC	5.0	◎	0.5
실시예 17	50	KOH	0.05 g	HEC	5.0	◎	0.5
실시예 18	5	KOH	0.2 g	HEC	0.1	◎	0.5
실시예 19	50	TMAH	2.0 cc	HEC	5.0	◎	0.5
실시예 20	50	TMAH	20 cc	HEC	5.0	◎	0.5
실시예 21	5	TMAH	0.5 cc	HEC	0.2	○	0.5
실시예 22	5	TMAH	0.5 cc	HEC	0.06	○	0.5
실시예 23	5	TMAH	60 cc	HEC	2.5	◎	0.5
실시예 24	5	TMAH	10 cc	HEC	0.04	◎	0.5
실시예 25	5	TMAH	10 cc	HEC	0.015	◎	0.5
실시예 26	5	TMAH	30 cc	HEC	0.2	◎	0.5
실시예 27	5	TMAH	1.0 cc	HEC	0.015	◎	0.5
실시예 28	5	TMAH	2.0 cc	PVA	0.035	◎	0.5
실시예 29	5	TMAH	50 cc	PVA	1.0	◎	0.5
실시예 30	5	TMAH	5.0 cc	PVA	0.2	◎	0.5
비교예 5	50	NH ₃	0.75 cc	HEC	5.0	X	0.7
비교예 6	5	NH ₃	0.75 cc	HEC	0.1	X	0.7
비교예 7	50	PIZ	0.075 g	HEC	5.0	X	0.7

** KOH: 수산화칼륨

TMAH: 수산화 테트라메틸알루미늄 3.6% 용액

NH₃: 암모니아 28% 수용액

PIZ: 피페라진 퀴사이드레이트

HEC: 히드록시에틸 셀룰로스 (평균 분자량 1.3×10^6)

PVA: 폴리비닐 알콜 (평균 분자량 1.3×10^5)

표 2에 나타난 결과로부터, 본 발명의 연마 조성물에 대해, 저저항성 실리콘 웨이퍼의 연마 작업에 있어서 혼입물의 흠을 거의 생성하지 않고 매우 매끄러운 연마 표면을 수득할 수 있음이 명백하다.

발명의 효과

앞서 기술한 바와 같이, 본 발명의 연마 조성물은 저항도가 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 저저항성 실리콘 웨이퍼의 연마 작업에서, 표면기복이 없는 매우 매끄러운 연마 표면을 형성할 수 있고, 높은 연마 제거 속도를 나타내며, 재생되어 사용될 때에도 연마 제거 속도가 거의 감소하지 않고, 본 발명의 표면 처리 조성물은 연마 처리중에 표면기복이 생성되는 것을 줄이거나, 또는 연마후 표면을 깨끗하게 하는데 매우 효과적이도록 하기 위해 저저항성 실리콘 웨이퍼의 연마 작업 전 및 후에 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 물, 연마제 및, 첨가제로서 알칼리 금속의 수산화물, 알칼리 금속의 탄산염, 알칼리 금속의 탄산수소염, 4차 암모늄염, 과산화물 및 퍼옥소산 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 화합물 하나 이상을 함유하는, 저항도가 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 실리콘 웨이퍼용 연마 조성물.

청구항 2. 제 1 항에 있어서, 연마제가 이산화규소인 연마 조성물.

청구항 3. 제 2 항에 있어서, 이산화규소가 콜로이드성 실리카, 발연된 실리카 및 침전된 실리카로 이루어지는 군에서 선택된 하나 이상인 연마 조성물.

청구항 4. 제 1 항에 있어서, 첨가제가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소나트륨, 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라에틸암모늄, 수산화 테트라부틸암모늄, 과산화수소, 과산화나트륨, 과산화칼륨, 과산화리튬, 과산화알루미늄, 과산화지르코늄, 퍼옥소이황산, 퍼옥소이황산암모늄, 퍼옥소이황산칼륨, 퍼옥소이황산나트륨, 퍼옥소이인산, 퍼옥소이인산칼륨, 퍼옥소탄산칼륨, 퍼옥소탄산나트륨, 퍼옥소붕산나트륨, 퍼옥소붕산마그네슘 및 퍼옥소붕산칼륨으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 이상인 연마 조성물.

청구항 5. 제 1 항에 있어서, 첨가제의 함량이 연마 조성물의 총중량을 기준으로 0.001 내지 50 중량%인 연마 조성물.

청구항 6. 제 1 항에 있어서, 연마제의 함량이 연마 조성물의 총중량을 기준으로 0.01 내지 50 중량%인 연마 조성물.

청구항 7. 제 1 항에 있어서, 추가로 수용성 중합체를 함유하는 연마 조성물.

청구항 8. 제 7 항에 있어서, 수용성 중합체의 함량이 연마 조성물의 총중량을 기준으로 0.001 내지 10 중량%인 연마 조성물.

청구항 9. 물, 및 연마제로서 알칼리 금속의 수산화물, 알칼리 금속의 탄산염, 알칼리 금속의 탄산수소염, 4차 암모늄염, 과산화물 및 퍼옥소산 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 화합물 하나 이상을 함유하는, 저항도가 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 실리콘 웨이퍼용 표면 처리 조성물.

청구항 10. 제 9 항에 있어서, 첨가제가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소나트륨, 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라에틸암모늄, 수산화 테트라부틸암모늄, 과산화수소, 과산화나트륨, 과산화칼륨, 과산화리튬, 과산화알루미늄, 과산화지르코늄, 퍼옥소이황산, 퍼옥소이황산암모늄, 퍼옥소이황산칼륨, 퍼옥소이황산나트륨, 퍼옥소이인산, 퍼옥소이인산칼륨, 퍼옥소탄산칼륨, 퍼옥소탄산나트륨, 퍼옥소붕산나트륨, 퍼옥소붕산마그네슘 및 퍼옥소붕산칼륨으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 이상인 표면 처리 조성물.

청구항 11. 제 9 항에 있어서, 첨가제의 함량이 표면 처리 조성물의 총중량을 기준으로 0.001 내지 50 중량%인 표면 처리 조성물.

청구항 12. 제 9 항에 있어서, 추가로 수용성 중합체를 함유하는 표면 처리 조성물.

청구항 13. 제 1 항에서 정의한 연마 조성물의 실리콘 웨이퍼 연마용 조성물로서의 용도.

청구항 14. 제 1 항에서 정의한 연마 조성물을 실리콘 웨이퍼 연마용 조성물로서 사용하는, 실리콘 웨이퍼의 연마 방법.